次世代半導体リソグラフィーレンズ用大型CaF2単結晶

Large -- Size CaF2 Single Crystal for Next - Generation Lithography Lens

住谷圭二* Keiji Sumiya

ナチムス セングットバン**

Nachimuthu Senguttuvan

青嶌真裕* Masahiro Aoshima

軍司章弘*** Akihiro Gunji

石橋浩之**** Hiroyuki Ishibashi

半導体のデザインルールは90 nmノードに入り、65 nm、45 nmに順次機細化される計画である。これに連動する半導体リソグラフィー分野では、高解像度達成のために、合成石英(SiO2)より真空紫外領域で透過性に優れる〈111〉〈100〉方位のフッ化カルシウム(CaF2)単結晶がレンズ材料として注目されているが、大型単結晶の最産化が離しく、課題となっていた。当社では、るつぼ構造の検討、炉内温度分布シミュレーション支援による育成・アニール条件の最適化、原料・スカベンジャーの適正化等を図った。その結果、〈111〉〈100〉いずれの方位においても直径240mm以上の大型単結晶を高効率で作製する技術を確立した。今後、本技術を適用した良質のCaF2単結晶が半導体リソグラフィー分野の発展に寄与するものと期待する。

The design rule of semiconductors has come down to 90 nm node and will further turn into 65 nm and 45 nm nodes, for which <111> and <100> oriented calcium fluoride (CaF₂) single crystals are crucial. CaF₂ which excels synthetic quartz (SiO₂) in transmittance in the vacuum ultraviolet region has been attracting attention in the semiconductor lithography field as a lens material to achieve high resolution. In order to meet the demand for this application, mass production of large-size single crystals has become a problem. We have developed a new efficient production technology by examining the crucible structure, optimizing the growth and annealing condition with the support of simulation analysis, and also optimizing the raw materials and proper scavenger. This technology can afford <111> or <100> oriented CaF₂ single crystals of more than 240 mm diameter with a yield of 95% or more.

〔1〕 緒 目

半導体のデザインルールは2004年には100 nmを切り、90 nmノードの量産が開始された。このような高解像度を実現す る技術として、これまでの実績と高スループットの観点から、 光リソグラフィーへの期待が大きい。レーザー光源としては、 従来のKrF (248 nm) から、ArF (193 nm)、F2 (157 nm)、 EUV (13.5 nm) と短波長化する計画であり、65 nm, 45 nm に順次微細化されるリソグラフィー技術が提唱されている"。 光リソグラフィーに必須のレンズ材料としては、高解像度、 低フレア, 低収差を実現するため, 真空紫外領域での透過率 が従来の合成石英 (SiO2) より優れるフッ化カルシウム (CaFz) 単結晶が早い段階から注目されている。しかし、65 nmノード以下で本命視されていたFiリソグラフィーについて は,大量に必要とするCaF2単結晶の量産化,ソフトペリクル 開発などで技術やコストの課題が未解決である。その結果, 代替技術としてCaFz単結晶の使用量が少ないArF液浸リソグ ラフィーが急浮上し、45 nmノードまでの本命になりつつあ る"。ArF法,ArF液浸法いずれにおいても,石英とともに良 質で大型のCaFi単結晶が必須の材料だが、現時点での各メー カーの育成効率は10~30%。高いところでも50%以下といわ れており、育成効率の高い量産化技術確立が求められている。。

当社では、1979年のPET用シンチレータ材料のBiaGenOiz (BGO) 単結晶から最近の大型Ce添加GdaSiO。(GSO) 単結晶の開発に至るまで、チョクラルスキー法を中心とした高融点単結晶育成技術、大型単結晶育成技術、最産技術、シミュレーションによる炉内温度分布解析技術などの単結晶育成のコア技術を構築してきた。これらのコア技術をベースに、課題の多い大型CaFz単結晶について、育成効率が高く成長方位制御が可能な技術開発を行った。以下、これらの開発内容について述べる。

[2] 大型CaF₂単結晶の技術課題

CaFa単結晶は等軸晶系に属する結晶であり、従来、結晶軸に依存しない等方的な屈折率を示すと考えられていた。このことから、他の方位に比べて育成しやすいと考えられる〈111〉方位の単結晶が作られ、〈111〉方位のレンズが使われていた。しかし2001年Burnettらによって、真空紫外液長領域で真性複屈折の存在が示されり、これを補償する方法として、〈111〉方位と〈100〉方位のレンズを組み合わせる方法が提案されたり。しかし従来の〈111〉方位の育成以上に、〈100〉方位で直径200 mm級の大型単結晶を安定的に効率よ〈量産するのは難しいとされてきたり。この要因として以下の2点が考えられる。

2.1 多結晶化の発生

大型CaF²単結晶は一般に真空ブリッジマン法で育成される。ブリッジマン法は炉内に上部が高温で下部が低温となるような温度分布をつくり,原料を入れたるつぼを上昇させて原料を溶かし,ゆっくり下降することでるつぼ内の融液を下部から上部方向に固化させることで単結晶育成を行う方法である。このブリッジマン法は同じ単結晶育成方法であるがある。このブリッジマン法は同じ単結晶育成方法であるがあるがあるが、反面,ブリッジマン法は直接、るつぼに接した状態で単結晶が成長するため,るつぼから不純物が混入する可能性が高く,これが核となって異なった境の結晶が発生しやすい,すなわち多結晶化しやすい問題を抱えているが。図1に多結晶発生の模式図を示すが,一般にCaF²単結晶の多結晶はるつぼに接した部分すなわち単結晶の外間部から発生する場合が多い。このことから,多結晶核の発生はるつぼの表面状態に影響を受けているものと考えられる。

2.2 優先成長方位の存在

CaF₂単結晶の育成方位制御が困難なことから、優先成長方位の存在が予想される。そこで筆者らは、自然核発生によってCaF₂単結晶を育成し、その優先成長方位の調べた。図2は、種結晶を使用せずにCaF₂単結晶を12本育成し、X線ラウエ法によって求めた結晶方位の分布を示したものである。この結

多語品化部分

図 1 CaF₂単結晶の多結晶発生例 CaF₂単結晶は容易に多結晶化し、その発生個所は単結晶の内部よりも外周部に多い。

Fig. 1 Illustration of polycrystal generation during CaFz growth

CaF₂ becomes polycrystalline easily and the perimetric section has more grain parts than the interior of the crystal.

果は、CaF₂単結晶に優先成長方位が存在し、この〈110〉方向に成長しやすいことを意味している。従って目的の〈111〉、〈100〉方位の育成効率が低い要因として、この優先成長方位の存在があげられる。

[3] 高効率育成技術の開発

以上から、目的方位の大型CaF₂単結晶を高効率に育成することは容易でないと言える。この課題に対し、筆者らは種結晶を使った結晶成長方位の完全な制御、すなわち種結晶育成技術の確立を目標とし、主に多結晶化の阻止につながる各要素技術に焦点を当てて育成条件の最適化を進めた。

3.1 コーンアングルの最適化

種結晶育成の重要な技術として育成時の固液界面(結晶と 融液の境界領域)の形状制御があげられる。これは結晶成長 方向に固液界面の形状が適度な凸状に保つことで種結晶から コーン部、直胴部へと結晶成長が進行する際、多結晶の発生 を防止して種結晶の方位を結晶全体に引き継ぐためである。 この固液界面形状はるつぼのコーンアングルが強く影響する ことから、その最適化を図った。実験は内径50mmのるつぼ を用い、コーンアングルを90°から180°の範囲で変えて育成を 行った。図3にその検討結果の一例を示す。コーンアングル を除いて他は同じ条件で結晶育成を行った。図3から分かる

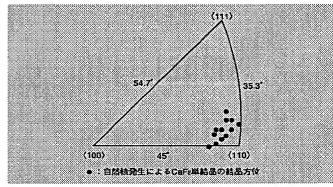


図 2 CaF₂単結晶の優先成長方位の存在 CaF₂単結晶の自然核発生的な成長は (110) 近傍の方向に沿う傾向がある。

Fig. 2 $\,$ Preferential orientation of CaF $_{2}$ single crystal growth

Spontaneous nucleated growth of CaF₂ single crystal tends to orient in the direction close to (110).

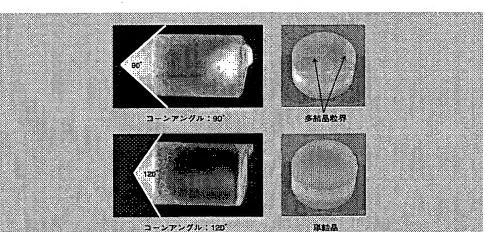


図3 結晶育成時のコーンアングルの 検討 結晶育成時の固体と液体の界面の形 状に影響を与えるるつぼのコーンアングルの 検討を行い、120°付近は多結晶化が少なく、 高効率な育成に適している。

Fig. 3 Effect of crucible cone angle on crystal quality

The cone angle of the crucible affects the shape of the interface between solid and liquid; about 120° is suitable to avoid polycrystallinity.

ように、90°では多結晶粒界が発生したが、120°では良質な単結晶が得られ、多結晶の防止に適していることを確認した。この120°が多結晶の防止に適する要因としては筆者らが設定した炉内の温度勾配、結晶育成速度条件の中で理想的な固液界面の形状(上側に適度な凸状)を保てるためと推察している。

3.2 るつぼ構造の検討

ブリッジマン法では原料溶融から育成、冷却に至るまで、単結晶は常にるつほに接している。このことから、るつぼの内面形状や材質を多結晶化が生じにくいものにする必要がある。いくつかの実験で、多結晶化が生じたるつほの位置には構造的な欠陥が多く存在することが分かった。この問題を解決するには次の2点が必要と考えた。すなわち、①るつぼ内面を微細なレベルで最適にすること、②るつぼ材質をCaF2と反応性の低いものにすることである。そこで筆者らは種々の材質および内面状態のるつぼを試作し、実際にCaF2単結晶を育成してその効果を確認した。図4は従来のるつぼで育成したCaF2単結晶インゴットの比較写真であるっ。従来のるつはではインゴット表面にCaF2単結晶の白色粒子と思われる付着が多く、るつぼ表面との反応が示唆される。一方開発した

るつぼで育成したCaF₂単結晶は透明性が高く、るつぼとの反応のない良好な単結晶であった。以上の検討から、るつぼ内面形状の最適化とるつぼ材質を反応性の低い材料とすることで、高効率でCaF₂単結晶が育成可能なことが確認できた。

3.3 炉内育成温度条件の最適化

多結晶化を阻止する高効率育成には炉内温度分布の詳細な把握と、最適温度分布を実現する炉構造の設計が重要である。しかし、温度分布の実測はきわめて難しい。そこで温度分布の解析を計算機シミュレーション法から行った。図5に炉内温度分布の計算結果の一例を示す。真空ブリッジマン炉では炉内圧力が10-1Paの減圧下のため、対流伝熱はほとんどなく輻射伝熱のみで温度分布が形成される。図5の結果では、(a)るつぼ内部の等温分布の形状が上側に凸となっていて単結晶育成時の固液界面形状を結晶成長方向に凸になるよう制御できること、(b) 種結晶部分の温度勾配が十分にあり、種結晶を用いた結晶育成が可能なこと、等が確認できる。これらのシミュレーション結果は熱電対を用いた実測値とほぼ一致し、単結晶育成条件の予測に有効であることが分かった。

3.4 スカベンジャーの最適化

CaFz単結晶の光学特性を向上させるためには、結晶育成を

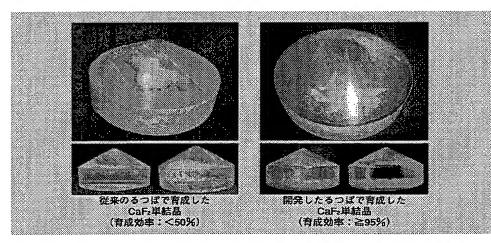


図4 開発した単結晶育成るつぼ技術の適用前後のCaFz単結晶外観と育成効率の比較 開発したるつぼはCaFzの付着が低減され、育成効率は客しく向上する。

Fig. 4 Appearance of CaF₂ single crystals before and after application of the newly developed crucible technology for single crystal growth

The developed technology will reduce the adhesion of CaF₂ to the crucible; the growth efficiency will improve sharply.

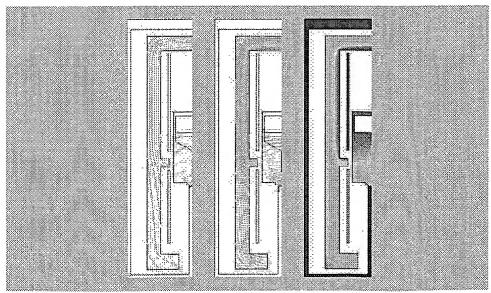


図5 シミュレーション法による炉内 育成温度条件の最適化 炉内の空間温度 分布の適正化はシミュレーション解析を元に 行った。その結果は実測値とほぼ一致した。 この手法は育成条件の設定に有効である。

Fig. 5 Optimization of the growth temperature conditions in the furnace by a simulation method

The simulation results practically conformed to the actual measurement. The method will be effective in the setup of growth conditions.

行う過程で結晶外へ不純物を排除することが必要である。不 純物として混入するおそれのあるものは、 ①原料中の不純物、 ②原料、るつほ、炉内に吸着した酸素等、③るつぼ材である。 これらの中で特に②の酸素等の混入は光学特性への影響が大 きいため、育成段階で適切な化合物をスカベンジャーとして 添加し、酸素等を捕集して排出する技術が有効である。そこ で筆者らは、添加するCaF₂原料と添加するスカベンジャーの 組み合わせを変えながら、十数種類の条件についてCaFa単結 晶の育成を行い、光学特性を評価した"。図6にその検討結 果の代表例として、得られたCaF2単結晶の透過率を示す。ス カベンジャー未添加のCaF2単結晶はArFエキシマレーザーの 波長193 nmの光を透過しないことが分かる。一方スカベンジ ャーを添加した場合は、添加するCaFz原料に依存するものの、 波長193 nmに対して原料Bで透過率約92% (内部99.7%), 原 料Aで透過率約90%(内部99.5%)と大幅に向上した。ただ し原料Aでスカベンジャー添加した場合の透過率曲線は、原 料Bでスカペンジャー添加した場合に比べて吸収端が長波長 にシフトしているのに加え、波長170 nm付近で凹状の吸収が 見られる。これは原料Aのみ特有の不純物が存在しているこ とを示唆している。原料中の不純物は、単に透過率だけでな く、他の結晶特性への影響も考えられるため、総合特性の優 れた半導体露光用レンズ材を提供する上で原料Bの選択が適

切であると考えられる。

以上の要素技術を組み合わせることで、〈111〉、〈110〉、〈100〉のいずれの方位でも良質で直径240 mm以上の大型 CaF2単結晶を95%以上の高効率で育成できる技術を確立した。図7に、〈111〉、〈110〉、〈100〉の各方位で成長させたインゴット写真と、それぞれの結晶をディスク状に加工してクロスニコルで観察した結果を示す。〈110〉、〈100〉方位については、結晶の対称性に対応した歪みが見られ、確かにその方位で育成されたことを確認することができる。

〔4〕 低応力育成技術の開発

半導体リソグラフィーのレンズ用途では光学特性の均一性に優れた材料が必要であり、CaFs単結晶の内部応力、歪み、複屈折率をいかに低減し、屈折率の均一性を実現できるかが課題である。一般にCaFs単結晶では、1-2か月の長時間をかけてアニール処理が必要とされるが、その理由として単結晶育成直後の内部応力、歪み、複屈折率が大きいことがあげられる。したがって、単結晶育成時点で十分に内部応力等を低減できれば、アニール時間の短縮に加え、アニール後の結晶品質向上が期待できる。そこで従来の高効率育成の炉構造に比べてさらに小さな温度勾配を実現し、CaFs単結晶をディスク状

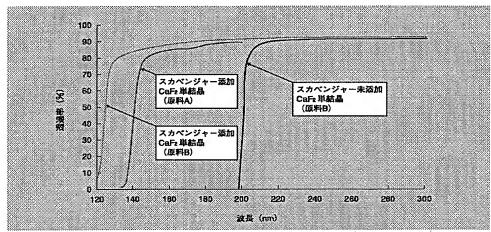


図6 スカベンジャーを添加して育成したCaFェ単結晶の透過率 結晶育成段階の不純物排除するためスカベンジャーを使用し、原料とスカベンジャーの選択適正化によって透過率の高い結晶が得られる。

Fig. 6 Effect of the scavenger on optical transmittance of CaF₂ single crystals

in order to carry out impurity exclusion during crystal growth, the scavenger is used; a high transmittance crystal is obtained by the selection of suitable raw materials and a proper scavenger.

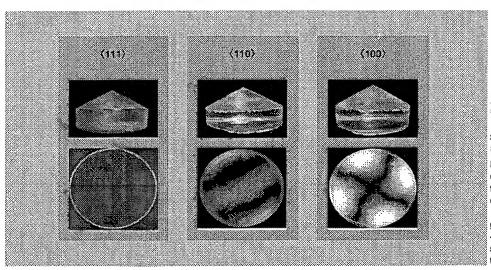


図7 開発した高効率育成法による 〈111〉〈110〉〈100〉CaFz単結晶(上 段:育成品外観。下段:クロスニコル 観察結果) 開発した高効率育成法は 〈111〉〈110〉〈100〉の方位に影響されず 240mm以上の大口径単結晶を95%以上の効 率で結晶成長できる。

Fig. 7 <111> <110> <100> CaF2 single crystals grown by the developed growth technology (upper: as-grown crystals, lower: observation between crossed nicol)

The developed growth method suits the growth of crystals along the direction of <111> <110> or <100>, and can grow the single crystals having a diameter of more than \$240mm with yield of 95% or more.

に加工し、クロスニコル観察、複屈折分布、エッチピット密度を評価した結果を、従来の高効率育成の結果と比較して図8に示す。図8から従来の高効率育成に比べて低応力高効率育成は、①クロスニコル観察結果で結晶内の高応力(白色)部分が低減できる、②複屈折率平均値を約1/5~1/6に低減できる、③内部応力の存在で発生すると考えられるエッチピット密度を1桁低くできる、等の向上が分かる。

[5] 精密アニール法の検討

半導体リソグラフィーのレンズ用途に要求される光学特性 を満たすには精密アニール処理が必須である。その際のアニ ール用るつぼ材料の選定がアニール条件の中の最も重要な条 件の一つと言える。そこでまず、密度、熱伝導率、機械的強 度、CaF:単結晶との反応性の観点から①カーボン、②多孔質カーボン、③ガラス状カーボン(GC)、および④多孔質GCの4つの材料を選定した。そしてそれらの材料を使った炉構造の温度分布シミュレーション法を用いて、最適材料として多孔質カーボンを選定した。シミュレーション結果から、この材料を使ったアニール炉では温度差を±1℃以下にでき、従来のカーボンの結晶内温度差の1/20以下にできることが分かったが。そこでこの多孔質カーボンを用いて実際にアニールを試みた。図9に〈100〉方位CaF:単結晶のアニール前後のクロスニコル観察結果と復屈折分布評価結果を示す。これら比較から結晶内の応力・復屈折の偏りは大幅に低減し、全体的に低応力化・低複屈折化が可能であることが確認できた。

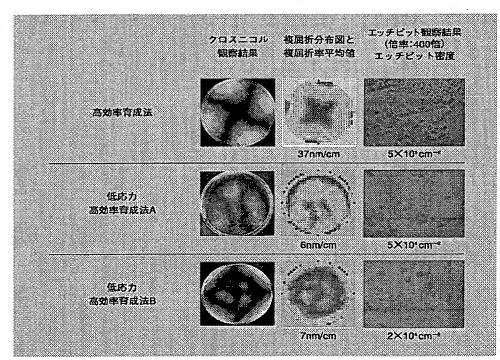


図8 低応力高効率育成法の開発 [〈100〉方位CaFェ単結晶) 低応力高効率育成法は従来法と比較し、結晶内の応力、 複屈折率平均値、エッチピット密度が大幅に 低減し、品質的に優れた結晶が得られる。

Fig. 8 Development of low-stress high efficiency growth method ((100) CaF₂ single crystal)

Compared with the conventional method, newly developed method will sharply reduce the stress, average birefringence and etch pit density in the crystal, resulting in excellent quality crystals.

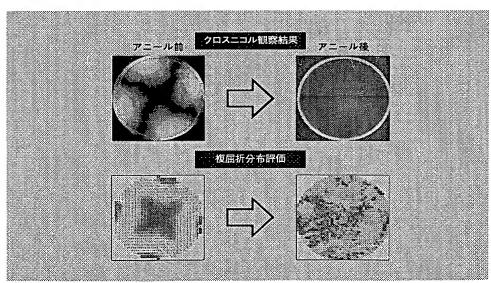


図9 アニールによる〈100〉方位 CaF₂単結晶の複屈折の低減化 シミュレーション解析支援のアニールで結晶全体の応 カ・複屈折の偏りは大幅に低減し、低応力 化・低複屈折化が可能である。

Fig. 9 Reduction of the Birefringence of <100> CaF₂ single crystal by annealing

The uneven distribution of the stress birefringence in the whole crystal is sharply reduced by the annealing process supported by simulation analysis, resulting in the reduction of the total stress birefringence.

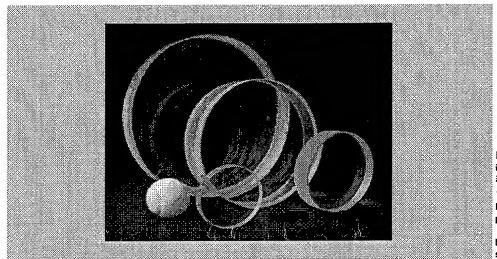


図10 開発技術で作製した大型CaFe単結晶 これらの大型CaFe単結晶は次世代半 導体リングラフィー分野へ適用が期待される。

Fig. 10 Large size CaF₂ single crystals produced by the developed technology

These CaF₂ single crystals are expected to be applied in the field of next-generation semiconductor lithography.

[6] 結 曾

半導体リソグラフィー分野の技術的課題である大型〈111〉〈100〉CaFュ単結晶の量産技術確立を目的に、るつは構造、シミュレーション解析に基づく育成環境、スカベンジャーの適正化を図り、これらの要素技術を組み合わせた高精度な結晶方位制御高効率育成法の開発を行った。その結果、〈111〉〈100〉いずれの方位においても図10に示すような直径240mm以上の大型単結晶を高効率に作製する技術を確立することができた。今後、これらの要素技術を更に進化させ、本技術を適用した良質のCaFュ単結晶が半導体リソグラフィー分野の発展に寄与することを期待する。

終わりに、CaF:単結晶の研究開発に関しご指導、ご討論いただいた湘南工科大学石井満名誉教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 笹子, 遠藤:応用物理,73,2,199 (2004)
- 大和:応用物理学会次世代リソグラフィーワークショップ予稿 集,p15 (2003)
- 4) 柳, 楓田, 乾, 西島, 福田:第48回人工結晶討論会講演要旨集, p7 (2003)
- 4) 住谷, 石橋, 蔵重, 外:日立化成テクニカルレポート,<u>40</u>, 25 (2003-1)
- 5) J.H.Burnett et al. : Phys. Rev. <u>B 64</u>, 241102 (2001)
- H.Jasper et al.: Conference Record of 3 r d Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2002)
- N. Senguttuvan, K. Sumiya, et al.: Conference Record of 3 r d Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2002)
- N. Senguttuvan, K. Sumiya, et al.: Conference Record of 4th Int. Sym. on 157nm Lithography (Int. SEMATECH) (2003)

2.1 Generation of Polycrystallization

A large-sized CaF₂ single crystal is generally grown by the Vacuum Bridgman Method. The Bridgman Method is a method of performing a single crystal growth, by generating a temperature distribution in which an upper part has a high temperature and a lower part has a low temperature in a furnace, melting raw materials by raising a crucible including them, and falling slowly so as to solidify a molten liquid in the crucible from the lower part to the upper part. The Bridgman Method has an advantage of manufacturing a large-sized and distortionless single crystal at a low price compared to the Czochralski Method which is another single crystal growth method³⁾. On the contrary, in the Bridgman Method, since the single crystal grows while directly contacting with the crucible, impurities are interfused from the crucible to form crystal nuclei, to thereby cause such problem that crystals in various orientations are likely generated, whereby polycrystallization is easily proceeded³⁾. Figure 1 illustrates a schematic view of a polycrystal generation, and generally, a polycrystal of CaF2 single crystal is likely generated from a part contacting a crucible, that is to say, an outer circumferential part of the single crystal. From the foregoing, it is considered that a generation of a polycrystal nuclei is affected by a state of the surface of a crucible.

[4] Development of a Low-stress Growth Technology

In a lens usage of semiconductor lithography, a material with a good optical characteristic uniformity is required, hence method for reducing an internal stress, a distortion and a birefringence of CaF₂ single crystal is needed to realize a uniformity of refractivity. Generally, in a CaF₂ single crystal, an annealing treatment is required for a period of as long as one to two months, since the single crystal just after the crystal

growth has a larger inner stress, distortion, birefringence. Therefore, if the inner stress, etc. can be sufficiently reduced at the time of the single crystal growth, an improvement of quality after annealing can be expected in addition to shortening the annealing time. For that reason, a lower temperature gradient compared to the conventional high-efficiency growth furnace structure has been realized, and a low-stress growth of CaF₂ single crystal has been experimented. Figure 8 illustrates a comparison of a result of assessing crossed-Nicol observation, birefringence distribution, etch bit density by fabricating the grown <100> orientation CaF₂ single crystal in a disc shape, to a result of the conventional high-efficiency growth. From Figure 8, it can be realized that the low-stress high-efficiency growth is improved in (i) becoming capable of reducing the high-stress (white) part in the crossed-Nicol observation result, (ii) becoming capable of reducing an average value of the birefringence to approximately 1/5 to 1/6, (iii) becoming capable of reducing one cipher of the etch bit density which is regarded to be generated by the existence of an internal stress, compared to the conventional high-efficiency growth.